

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-144930

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/56

C04B 35/58

(21)Application number : 04-293167

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.10.1992

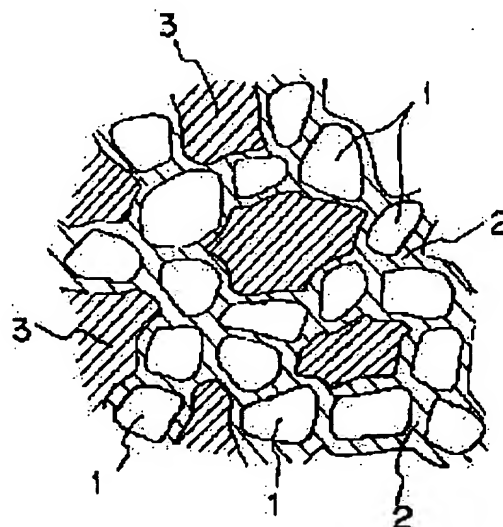
(72)Inventor : NAGANO SABURO  
TERASONO MASAKI

## (54) CERAMIC COMPOSITE SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a high density sintered compact having higher strength than a silicon carbide sintered compact obtd. by the conventional reaction sintering method and contg. a small amt. of impurities without adding a sintering aid, etc., at all.

CONSTITUTION: Silicon carbide powder is compacted into a prescribed shape and the resulting compact is heat-treated in a nitrogen atmosphere to produce a porous compact consisting of silicon carbide, silicon nitride and free carbon by nitriding. Metallic silicon is then impregnated into the porous compact and allowed to react with the free carbon to form  $\beta$ -silicon carbide and the objective ceramic composite sintered compact contg. at least  $\beta$ -silicon carbide 3 filled into the voids in the skeleton of a three-dimensional network structure made of a composite of silicon carbide 1 with silicon nitride 2 is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2801821

[Date of registration] 10.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-144930

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/56	1 0 1 J			
35/58	1 0 2 F			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-293167

(22)出願日 平成4年(1992)10月30日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 永野 三郎

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72)発明者 寺園 正吾

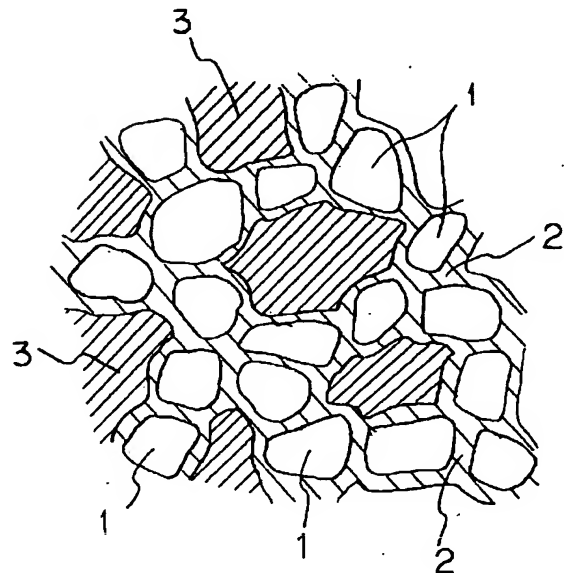
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 セラミック複合焼結体およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】炭化珪素粉末を所定の形状に成形し、該成形体を窒素雰囲気中で熱処理して炭化珪素を窒化させ、炭化珪素、窒化珪素および遊離炭素からなる多孔質体を作製し、該多孔質体に金属珪素を含浸させ、前記金属珪素と前記遊離炭素とを反応させてβ型炭化珪素を生成させ、炭化珪素1および窒化珪素2の複合体より形成される3次元網状構造の骨格の空隙部に少なくともβ型炭化珪素3が充填されてなるセラミック複合焼結体を得る。

【効果】従来の反応焼結法による炭化珪素焼結体に比較して高い強度を有し、しかも助剤などを全く添加することなく、不純物量が少なく、高密度化の焼結体を作製することができ、半導体素子製造用の治具などに適用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化珪素および窒化珪素の複合体より形成される3次元網状構造の骨格の空隙部に少なくともβ型炭化珪素が充填されてなることを特徴とするセラミック複合焼結体。

【請求項2】炭化珪素粉末を所定の形状に成形する工程と、該成形体を窒素雰囲気中で熱処理して炭化珪素を窒化させ、炭化珪素、窒化珪素および遊離炭素からなる多孔質体を作製する工程と、該多孔質体に金属珪素を含浸させ、前記金属珪素と前記遊離炭素とを反応させてβ型炭化珪素を生成させる工程とを具備することを特徴とするセラミック複合焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化珪素および窒化珪素からなるセラミック複合焼結体に関するもので、詳細には焼結助剤などを含有しない高純度で高強度の半導体製造用治具などに適したセラミック複合焼結体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】高純度の炭化珪素焼結体は、半導体素子などを製造する際に使用する治具用の材料として注目され、その実用化が進められている。

【0003】一般に、高純度炭化珪素焼結体は、炭化珪素の焼結助剤として知られるホウ素、周期律表第3a族元素酸化物あるいはAl、O、などを全く添加せずに高密度化したものであり、通常は反応焼結法により作製される。

【0004】反応焼結法は、高純度の炭化珪素粉末に、炭素粉末を添加し成形した後、この成形体を1200℃以下の温度で熱処理して多孔質体を作製し、さらに、この多孔質体を熔融金属珪素と接触させて毛細管現象で多孔質体内部に金属珪素を浸みこませ、1450～1700℃程度で反応焼結して炭素粉末をケイ化処理し多孔質体の空隙部に炭化珪素を生成させることにより、炭化珪素のみ、または炭化珪素と遊離珪素からなる焼結体を得るものである。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上述したような反応焼結法によれば、炭化珪素と炭素からなる成形体を作製する上で、金属珪素との反応性を高めるために比表面積の大きな炭素粉末を用いることが必要であるため、炭化珪素粉末との均一混合が難しく、そのために炭素のケイ化処理による炭化珪素の生成が不均一となり、焼結体中にボイドが生成しやすいという問題があった。

【0006】また、炭化珪素と炭素からなる多孔質体の強度が非常に弱いために、炭素のケイ化処理の際の発熱反応による炭化珪素の生成により焼結体にクラックが生じるという問題があった。

【0007】さらに、焼結体の表面に金属珪素が強固に付着するために機械研磨やNaOHなどの薬品処理により除去することが必要であった。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点を解決すべく検討を重ねた結果、炭化珪素を窒化することにより炭素が生成されることにより格別な処理を行うことなく、炭素を均一に分散させることができるとともに、窒化反応による窒化珪素の生成および焼結によって多孔質体の強度を高めることができることを知見し、本発明に至った。

【0009】即ち、本発明は、炭化珪素および窒化珪素の複合体より形成される3次元網状構造の骨格の空隙部に少なくともβ型炭化珪素が充填されてなるセラミック複合焼結体であって、かかる複合焼結体を製造する方法として、炭化珪素粉末を所定の形状に成形し、該成形体を窒素雰囲気中で熱処理して炭化珪素を窒化させ、炭化珪素、窒化珪素および遊離炭素からなる多孔質体を作製し、該多孔質体に金属珪素を含浸させ、前記金属珪素と前記遊離炭素とを反応させてβ型炭化珪素を生成させることを特徴とするものである。

【0010】

【作用】本発明のセラミック複合焼結体は、助剤成分などを全く含有せず、しかも炭化珪素と窒化珪素との複合体により3次元の網状構造の骨格を形成しているために、従来の反応焼結法による炭化珪素焼結体に比較して高い強度を有する。しかも、純度の点でも助剤などを全く添加せずに高密度化が達成されていることから、特に半導体素子製造用の治具をはじめとして不純物の混入を避ける必要のある各種の製造用治具や部品などに適用することができる。

【0011】本発明の製造方法によれば、炭化珪素を窒化すると、 $3SiC + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 3C$ の反応により遊離炭素が生成する。そのために原料粉末として炭素粉末を用いる必要がなく、しかも化学反応により炭素が生成するために窒化後の多孔質体中に遊離炭素を均一に分散させることができる。

【0012】また、炭化珪素の窒化後の多孔質体は、炭化珪素結晶粒子が窒化珪素により結合された骨格により形成されているために骨格自体の強度が高く、その後の扱いに対して十分に耐えることができる。

【0013】さらに、多孔質体の表面には窒化珪素が主として存在しており、遊離炭素と窒化珪素との濡れが悪いために、焼結体の表面に金属珪素が付着しても容易に除去することができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとに説明する。本発明において、原料粉末として用いる炭化珪素粉末は、α型、β型のいずれでも使用することができ、その粒径は、その後の窒化反応を促進させるために、平均粒径

0.5~3 $\mu$ mの粒子を50~90重量部、0.5 $\mu$ m以下の粉末を10~50重量部の割合で調合することが望ましい。

【0015】上記炭化珪素粉末は、プレス形成、押し出し成形、射出成形、鑄込み成形、冷間静水圧成形などの周知の成形方法に基づき、所望により有機バインダーや分散剤などを添加し、所望の形状に成形する。そして、この成形体を有機バインダーを熱処理により分解除去する。この時の成形体の気孔率はおよそ30~56%程度である。

【0016】次に、この成形体を窒化処理する。窒化処理は、50~1000atmの窒素分圧中で1500~1900℃の温度で行われる。窒化処理により成形体中の炭化珪素は窒素との反応により窒化珪素と炭素が生成され、炭化珪素粒子は窒化珪素により結合され、3次元網状構造の骨格からなる多孔質体が形成される。

【0017】この多孔質体中には、炭化珪素と窒化珪素および遊離炭素が存在するが、本発明によれば、窒化珪素は20~75体積%、遊離炭素7~18体積%程度の量になるように窒化時間を制御すればよい。また、この多孔質体は炭化珪素の窒化反応により体積が膨張するために窒化処理前に比較し相対密度が高く、およそ気孔率は10~30%程度となっている。

【0018】本発明によれば、上記のようにして得られた多孔質体に対して、金属珪素を含浸させるまえに、Fe、CaおよびNaなどの不純物を除去することが望ましい。この高純度化処理は、例えば、王水などに多孔質体を浸漬し多孔質体の表面に存在する不純物成分を溶解除去し、その後純水で洗浄する。または、多孔質を塩酸ガスと少量の水蒸気からなる800~1200℃の高温雰囲気曝すことによっても高純度化することができる。

【0019】次に、この多孔質体中の空隙部に金属珪素を含浸させるとともに炭素のケイ化処理を行う。金属珪素を含浸させる方法としては、カーボンルツボ内に熔融金属珪素を入れ、1600℃の真空雰囲気下でこの熔融金属珪素中に多孔質体を浸漬することにより、金属珪素が空隙部に充填されると同時に炭素と反応し、炭化珪素が生成される。また、他の方法として、SiCl<sub>4</sub>ガスと1000℃の温度下で接触させることにより、空隙部に金属珪素が浸透すると同時に炭素と反応しβ型の炭化珪素が形成される。

【0020】この炭素のケイ化に伴い体積が2倍程度膨張するために、多孔質体の空隙部には炭素のケイ化により生成した炭化珪素によって充填され、最終的に空隙率は5%以下の高密度体を形成することができる。また、この時の炭素のケイ化は、多孔質体中の炭素のほとんどが炭化珪素に変わるまで行うことが望ましい。

【0021】以上のようにして得られるセラミック複合焼結体は、その構造を模式的に表した図1に示すよう

に、炭化珪素粒子1の表面には窒化珪素2が形成され、炭化珪素粒子1同士は窒化珪素2により結合されており、かかる構造により3次元網状構造の骨格が形成されている。そして、その骨格の間の空隙部にはβ型の炭化珪素3が充填された構造からなり、このように炭化珪素粒子1が窒化珪素2により結合されることにより高純度で且つ高強度の複合焼結体が形成される。

【0022】以下、本発明を具体的な例で説明する。

#### 実施例1

10 α型炭化珪素粉末（平均粒径1.1 $\mu$ m）70重量部、α型炭化珪素（平均粒径が0.2 $\mu$ m）30重量部を、純水を溶媒としてゴムライニングポット及びウレタンボールを用いて十分に混合し、成形用バインダーとしてPVAを添加し乾燥造粒を行った。

【0023】得られた造粒粉を1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて金型プレスし、外径40mm、厚み5mmの成形体を得、該成形体を真空中で加熱し、バインダーを分解除去した。この時の気孔率は38%であった。そして、該成形体を98MPaの窒素圧力下で1800℃で  
20 1時間加熱した。

【0024】得られた焼結体は開気孔率20%の多孔質体であり、その構成は、炭化珪素、窒化珪素および遊離炭素からなり、組織観察の結果、炭化珪素粒子の回りは窒化による窒化珪素が生成し、それぞれの炭化珪素粒子は、窒化珪素により強固に結合され、遊離炭素は均一に分散していることを確認した。

【0025】この焼結体を真空中で1600℃の熔融金属珪素に接触させて、多孔質体の空隙部に金属珪素を充填させ炭素をケイ化処理した。その結果、遊離炭素は消失しており、新たにβ型炭化珪素の生成が認められた。冷却後、表面に金属珪素が付着していたが容易に除去することができた。

【0026】なお、この焼結体に対して嵩比重を測定したところ、3.08であり、開気孔率が0.1%と高密度体であることがわかった。LECO法による炭素/窒素分析及びICP発光分光分析により組成を定量したところ、炭化珪素50体積%、窒化珪素40体積%、遊離珪素10体積%であり、Fe、Ca、Naなどの陽イオン不純物量は合計100ppm以下の高純度材料であった。さらにJISR1601により4点曲げ抗折強度を測定したところ、51kg/mm<sup>2</sup>と優れた強度を示した。

#### 【0027】実施例2

実施例1の多孔質体に対して、アルゴン雰囲気中で1300℃に加熱し、SiCl<sub>4</sub>ガスと接触させ、空隙部にSiを析出させると同時に炭素のケイ化処理を行った。この時のキャリアガスとしてはH<sub>2</sub>を用いた。冷却後の試料の表面には過剰に金属珪素が付着していたが、容易に除去することができた。また、嵩比重は2.89であり、開気孔率は3.0%、抗折強度は43kg/mm<sup>2</sup>  
50

であった。LECO法による炭素／窒素分析及びICP発光分光分析により組成を定量したところ、炭化珪素40体積%、窒化珪素45体積%、遊離珪素12体積%、珪素3体積%であり、Fe、Ca、Naなどの陽イオン不純物量は合計80ppm以下の高純度材料であった。

#### 【0028】実施例3

$\alpha$ 型炭化珪素粉末（平均粒径1.1 $\mu$ m）60重量部、 $\beta$ 型炭化珪素（平均粒径0.4 $\mu$ m）40重量部を、メタノールを溶媒として十分に混合し乾燥後、成形用バインダーとしてレゾール型フェノール樹脂20%溶液を分解後の炭素換算で1重量部となるように添加し、さらに溶媒としてアセトンを適量添加し、混練乾燥後、篩いを通して成形用顆粒を得た。この顆粒を金型プレスを用いて成形圧1000kg/cm<sup>2</sup>で外径40mm、厚み5mmの円板上成形体を得た。

【0029】この成形体を1気圧窒素中で600℃まで昇温し1時間保持した後、1600℃まで更に昇温するとともに200MPaまで加圧し、1時間保持した後、炉冷した。得られた焼結体は、開気孔率23%の多孔質体であった。

【0030】この焼結体を石英炉芯管中に置き、外より1000℃に加熱するとともに管中に塩酸ガスと少量の水蒸気とを流し高純度化処理を行った。その後、ガスをArガスに切替え、その後、SiCl<sub>4</sub>ガスをH<sub>2</sub>ガスをキャリアガスとして流し、Siを含浸させると同時に炭素のケイ化を行った。

【0031】以上の方法により得られた焼結体は、嵩比重3.10であり、開気孔率は0.3%の高密度体であった。また、LECO法による炭素／窒素分析及びICP発光分光分析により組成を定量したところ、炭化珪素60体積%、窒化珪素30体積%、遊離珪素8体積%、珪素2体積%であり、陽イオン不純物量は合計20ppm以下の高純度材料であり、特に半導体素子製造において悪影響を及ぼすFe量が10ppm以下、Ca量3ppm以下と高純度であった。さらに強度を測定したところ、53kg/mm<sup>2</sup>と高い強度を示した。

#### 【0032】比較例

$\alpha$ 型炭化珪素粉末（平均粒径1.1 $\mu$ m）90重量部と、炭素粉末（平均粒径2 $\mu$ m）10重量部とをメタノール溶媒を用いて振動ミルにより混合し、成形用バインダーとしてPVAを添加し、乾燥造粒を行った。この顆粒を金型プレスを用いて成形圧1000kg/cm<sup>2</sup>で外径40mm、厚み5mmの円板上成形体を得た。

【0033】この成形体を窒素1気圧中で1800℃で1時間処理し、気孔率48%の多孔質体を形成した。この多孔質体を真空下で1600℃の熔融金属珪素に接触させて、多孔質体の空隙部に金属珪素を充填させるとともに炭素をケイ化処理した。

【0034】その結果、炭素は消失しており、新たに $\beta$ 型炭化珪素の生成が認められた。

【0035】この焼結体の嵩比重は2.82g/cm<sup>3</sup>、開気孔率8%、抗折強度は20kg/mm<sup>2</sup>であり、本発明の実施例1～3と比較して密度が低く、強度も低いものであった。さらに、この焼結体の表面には金属珪素が付着していたが、非常に強固に固着しており、研磨しないと除去することができなかった。

#### 【0036】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、炭化珪素と窒化珪素との複合体により3次元の網状構造の骨格を形成しているために、従来の反応焼結法による炭化珪素焼結体に比較して高い強度を有する。しかも、純度の点でも助剤などを全く添加することなく、高密度化の焼結体を作製することができる。これにより半導体素子製造用の治具をはじめとする不純物の混入を避ける必要のある各種の製造用治具や部品などに適用することができる。ケイ化処理前の多孔質体中に遊離炭素を均一に分散させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミック複合焼結体の構造を説明するための模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 炭化珪素
- 2 窒化珪素
- 3  $\beta$ 型炭化珪素

(5)

特開平6-144930

【図1】

